

04.10.2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

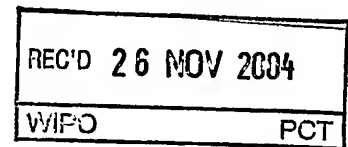
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年10月 1日
Date of Application:

出願番号 特願2003-342812
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2003-342812]

出願人 内山 幸助
Applicant(s):

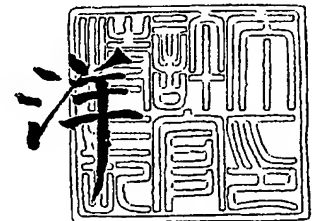


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年11月11日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



出証番号 出証特2004-310183

【書類名】 特許願
【整理番号】 P03X000199
【提出日】 平成15年10月 1日
【あて先】 特許庁長官 殿
【発明者】
 【住所又は居所】 京都府長岡京市神足下八ノ坪 3 3 - 1
 【氏名】 内山 幸助
【特許出願人】
 【住所又は居所】 京都府長岡京市神足下八ノ坪 3 3 - 1
 【氏名又は名称】 内山 幸助
【代理人】
 【識別番号】 100068032
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 武石 靖彦
 【電話番号】 (075)241-0880
 【ファクシミリ番号】 (075)255-2677
【選任した代理人】
 【識別番号】 100080333
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 村田 紀子
 【電話番号】 (075)241-0880
 【ファクシミリ番号】 (075)255-2677
【選任した代理人】
 【識別番号】 100115222
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 徳岡 修二
 【電話番号】 (075)241-0880
 【ファクシミリ番号】 (075)255-2677
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 039273
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【物件名】 委任状 1
 【援用の表示】 平成15年9月22日提出の包括委任状提出書に添付差出のものを援用する。

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

熱可塑性樹脂とおからを主原料とした組成物からなるものであって、20mlのバイアル瓶にサンプル5gを入れ、180℃、1分間加熱後のヘッドスペースに含まれるヘキサナールおよびヘキサノールの合計発生量が5ppm以下であることを特徴とするおから組成物成型品。

【請求項 2】

熱可塑性樹脂がポリオレフィン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂及びポリウレタン樹脂からなる群から選ばれる少なくとも一種である請求項1記載のおから組成物成型品。

【請求項 3】

熱可塑性樹脂が生分解性樹脂である請求項1又は2記載のおから組成物成型品。

【請求項 4】

熱可塑性樹脂が20～90重量%の割合で含まれる請求項1～3いずれか1項記載のおから組成物成型品。

【書類名】明細書

【発明の名称】おから組成物成形品

【技術分野】

【0001】

本発明は、おからの産業資源としての実用化、特におからを利用した成形品に関する。

【背景技術】

【0002】

おからは豆腐の副産物として年間74.46万トンも発生し、その一部は食用および飼料として用いられている。しかし、これらの消費量は発生量に比べ著しく少なく、栄養価が高く腐敗しやすい性質とも相俟って廃棄物としてその大部分が焼却処理されている。おからの平均水分は約81%と多く、成分の乾物含量は蛋白質4.8%、脂質3.6%、炭水化物9.7%、灰分0.8%と栄養が豊富である。水分および蛋白質が多く含まれているのは豆乳の絞り効率が良くなく、おからの中に豆乳が残っているためである。

【0003】

おからには大豆特有の臭いがあり、おからを産業資源として使用する際に、この臭いの残存が用途制限を引き起こし、その実用化が阻まれていた。例えば特許文献1に「おから、コーヒー滓、すそこ又は糊殻から選択された一種以上の植物性食物残滓を乾燥して水分含量を15%以下、好ましくは5~10%とし、更に、微粉碎して大きさを30ミクロン以下とする植物性食物残滓粉末とコンスターチとからなる混合ペレットを製造し、次いでこの混合ペレットと流動性の良い生分解性プラスチックとを、10~50:90~50の配合比、比重を0.8~1.2に調整して攪拌混合し、射出成形して希望の成形品を安価に製造する製造方法」が提案されている。しかし、おからに多量に含まれる水分の乾燥が必要であり、経済的ではなく、おからの臭いに関する配慮もなされていなかった。

【0004】

特許文献2には、「植物質食品加工残さと、ポリオレフィンと、マレイン酸又は無水マレイン酸変性ポリオレフィンの混合物の乾式機械的粉碎処理生成物からなる植物質食品加工残さ複合成形材料」が提案されている。

【0005】

また、特許文献3には、「混合中に食品残さが分解して品質が劣化するのを防止するため、食品残さとポリオレフィンとを乾燥状態の下で機械的エネルギーを印加しながら溶融混練する。」方法による成形品が提案されている。しかし、いずれの提案も予備乾燥したおからを乾燥しながら機械的に破碎する方法であり、特許文献1の場合と同様に、多量に含まれる水分の予備乾燥が必要であり、経済的ではなく、おからの臭いに関する配慮もなされていなかった。

【0006】

また澱粉に熱可塑性を付与し、熱可塑性樹脂と混合成形する方法が特許文献4に提案されているが、おからを併用する記載はなく、臭いに関する配慮もなされていなかった。

【特許文献1】特開2001-81201号公報

【特許文献2】特開2002-186948号公報

【特許文献3】特開2002-371187号公報

【特許文献4】WO 03/014217 A

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、おからの大豆臭をなくし、おからを産業資源として利用可能とすること、特におからを利用した実用性ある成形品を、廉価に提供可能とすることを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、熱可塑性樹脂とおからを主原料とした組成物からなる成形品を、20mlのバイアル瓶にサンプル5gを入れ、180℃、1分間加熱後のヘッドスペースに含まれる

ヘキサナールおよびヘキサノールの合計発生量が5ppm以下であるものとすることにより、実用性あるおから組成物成形品の提供を可能とした。

【発明の効果】

【0009】

本発明のおから組成物成形品は大豆臭が除去されているため、食品用途など臭いがあると敬遠される用途においても実用性あるものとなる。また、フィルム、シート、モールド成形品、ボトル、射出成形品などの汎用的成形品に、食品廃棄物として焼却されているおからを幅広く実用化可能とするため、環境改善にも貢献できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

大豆臭の青臭さの原因成分は大豆に微量に含有されるヘキサナールおよびヘキサノールで、これらはおからの中にも含まれ、大豆食品以外の用途では、大豆臭として敬遠されるものである。本発明者は成形品の製造過程でヘキサナールおよびヘキサノールを変性もしくは化合させることにより、おからの大豆臭を成形品に残さない方法を見出し、本発明を完成した。

【0011】

本発明ではおからと熱可塑性樹脂を混合し、炭酸ガスの存在下、炭酸ガスの超臨界または亜臨界条件で剪断力を加えながら、無機酸を触媒として、ヘキサナールに加水反応によりジオールを生起させる。おからの中には蛋白質と澱粉などの糖質が含まれており、ヘキサノール、ヘキサジオールは蛋白質または糖質と化合し、固定化され、蒸発圧が減少または実質的になくなり、本発明のおから組成物成形品に大豆臭がなくなる。

【0012】

炭酸ガスの超臨界温度と圧力は約31℃、7MPaである。本発明では100～300℃、2～20MPa、好ましくは150～250℃、3～12MPaの炭酸ガス超臨界または亜臨界条件で無機酸を触媒として、ヘキサナールに加水反応をさせる。

【0013】

剪断力の付与は1軸押し出し機によるスクリー回転によりチャンバーとの間で発生する剪断力を利用する。この剪断力により、蛋白質や澱粉などの高分子は機械的に破断され、ラジカルを発生し、非常に反応性が高くなる。大豆臭のヘキサノール、ヘキサジオールはこれらのラジカルに捕捉され、固定化され、本発明のおから組成物から大豆臭が除去される。

【0014】

おからに含まれている水分は最終的には脱水されるが、剪断力による発熱を利用するとともに、高圧下から急激に減圧する際、脱水を行うため熱の利用率が効率的であり、経済的に優れている。本発明のおから組成物成形品の水分率は10重量%未満であり、微が生えることもなく、保管上も問題がない。好ましくは水分率7重量%未満である。

【0015】

無機酸には例えば塩酸、硝酸、亜硝酸、硫酸、亜硫酸、亜リン酸、リン酸などがあるが、本発明はこれらに限定するものではない。おからに対する無機酸の配合量は0.5重量%以下で良い。0.5～0.001重量%、特に0.05～0.01重量%であるのが好ましい。食品添加物の指定添加物である無機酸、例えば塩酸を使用すると食品用成形品として好ましい。

【0016】

熱可塑性樹脂としては、特に限定されないがポリエチレン、ポリプロピレン又はこれらの共重合体などのポリオレフィン樹脂、ABSなどのポリスチレン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂及びポリウレタン樹脂からなる群から選ばれる少なくとも一種を使用するのが好ましい。

【0017】

ポリエステル樹脂の中には、生分解性樹脂があり、例えばポリ(ε-カプロラクトン-ブチレンサクシネート)、ポリカプロラクトン、ポリ乳酸、ポリ乳酸/ジオール・ジカルボ

ン酸共重合体、ポリエステルカーボネート、ポリ-3-ヒドロキシ酪酸、ポリ(3-ヒドロキシブチレート-コ-3-ヒドロキシヘキサノエート)、ポリエチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート・コ・アジペート、ポリブチレンアジペート・コ・テレフタレート、ポリエチレンテレフタレートサクシネート等があり、これらの使用は環境的に好ましい。

【0018】

中ではポリブチレンアジペート・コ・テレフタレート、ポリエチレンテレフタレートサクシネートの芳香族系樹脂は耐熱性に優れ、ポリ乳酸は経済的に優れ、好ましい。また、硬い風合いが必要な場合にはポリ乳酸を配合すると良い。

【0019】

なお、熱可塑性樹脂は、成形品の20～90重量%となるように使用されるのがよい。熱可塑性樹脂の量が少ないと、製品をフィルム化した際の引っ張り強度が小さくなり、実用性ある製品を得難く、逆に多くなり過ぎるとおからを利用する効果が低下する。熱可塑性樹脂の好ましい使用量は30～70重量%である。

【0020】

おから組成物に熱可塑性を付与する補助手段として可塑剤が使用されてもよく、可塑剤としてはグリコール、グリセリン、ソルビトールなどのアルコール類の使用が好ましい。かかる可塑剤の使用量は、おからおよび配合する澱粉の固形分重量に対して30から100重量%であるのが好ましい。

【0021】

また、本発明の成形品には、増量剤として、炭酸カルシウム、ゼオライト、タルク、ケイソウ土、酸性白土、活性白土、カオリンなどの無機物および粉末パルプ、澱粉などの有機物の混入が可能である。既存食品添加物である増量剤は用途に問題のない範囲で本発明のおから組成物成形品に配合して使用することができる。配合量が量的に少ない場合はドライブレンドできるが、多くなると使用する熱可塑性樹脂でマスターバッチを製造し、配合すると均一性に優れた成形品を製造することができる。一般的に増量剤の配合量は固形分総量に対し50重量%以下、特に30重量%以下であるのがよい。用途により、適当に配合されるものであり、これらの数値に限定されるものではない。

【0022】

その他の添加剤として、タッキング防止剤、顔料、抗菌剤、静電防止剤、離形剤などの添加剤を製品に問題のない範囲で使用することができる。

【0023】

本発明のおから組成物成形品は、熱可塑性樹脂で一般的に使用される成形方法、例えば押し出し成形、射出成形、インフレーションフィルム成形、Tダイフィルム成形、ブロー成形、回転成形などの製法により各種成形品を製造することができ、本発明は成形方法をこれらのみに限定するものではない。

【0024】

20mlのバイアル瓶にサンプル5gを入れ、180℃、1分間加熱後のヘッドスペースに含まれるヘキサナールおよびヘキサノール臭い成分の合計発生量（以下、臭い成分の合計発生量と述べる）はGCMS（ガスクロマトグラフ質量分析計）にて定法に従い測定した。臭い成分の合計発生量が5ppmを越えると、複数のパネルによる官能試験により、成形品に大豆臭がするという者が多かった。官能試験には個人差が大きいため、臭い成分の合計発生量は、1ppm以下であるのが好ましく、特に0.1ppm以下とするのがよい。

【実施例1】

【0025】

水分率80重量%のおから100重量部、食品添加物の指定添加物であるグリセリン5重量部、食品添加物の指定添加物である10%塩酸0.1重量部、炭酸ガス0.1重量部、BASF社製芳香族系生分解性樹脂「エコフレックス（商標）」20重量部を混合し、50mmダブルベント付き1軸押し出し機に供給した。加熱最高温度190℃、最高圧2.

9 MPaでおからのヘキサナールおよびヘキサノールを反応固定化し、引き続き、第1ベント口から急激に開放し、第2ベント口から水封ポンプで脱水した。全滞留時間を3分、原料の供給速度を50 kg/時間とした。このおから組成物を100メッシュのフィルターで濾過後、直径1 mmのノズルから押出し、ホットカッターでペレットに成形した。ペレット製造時大豆臭はしなかった。得られたペレットは、直径2 mm長さ10 mmのオリフィスから10分間、荷重2.16 kgで放流したMI値(180℃)が7と良好な熱可塑性を示した。

【0026】

このペレットにタッキング防止剤エルカアミド0.3重量%をドライブレンドし、ノズル径10 cmのインフレーションフィルム製造機を用い、押し出し温度170℃で、厚さ50 μmのフィルムを製膜した。得られたフィルムは、引っ張り強度19 MPa、伸度310%であり、実用上十分な機械物性を示した。フィルム製膜時、ならびに得られたフィルムに大豆臭はなかった。このフィルムの、臭い成分の合計発生量は0.1 ppm未満であった。

【比較例1】

【0027】

塩酸を使用しなかった以外は、実施例1と同様の方法で、フィルムを製造した。この方法では、フィルム製造時、大豆臭が強く、得られたフィルムの、臭い成分の合計発生量は19 ppmであり、大豆臭が残った。

【実施例2】

【0028】

塩酸の使用量を変化させて実施例1と同様の方法を実施した。

(1) 10%塩酸の配合量: 2重量部

この場合、おから組成物の分子量の低下が大きく、製造時に大豆臭はしなかったがペレットに造粒することができなかった。

(2) 10%塩酸の配合量: 0.2重量部

この場合、製造時に大豆臭がせず、本発明のフィルムを製造することができた。フィルムの臭い成分の合計発生量は0.1 ppm未満であった。

(3) 10%塩酸の配合量: 0.02重量部

この場合、製造時に大豆臭がせず、本発明のフィルムを製造することができた。フィルムの臭い成分の合計発生量は0.04 ppmであった。

(4) 10%塩酸の配合量: 0.005重量部

この場合、フィルムの臭い成分の合計発生量は8 ppmで、製造したフィルムにも大豆臭が残った。

【実施例3】

【0029】

「エコフレックス(商標)」を60重量部、グリセリンを20重量部に増量し、さらに増量剤としてジャガイモ澱粉20重量部を加え、塩酸と炭酸ガスを倍量に変更した以外は、実施例1と同様の方法で、ペレットを製造した。このペレットを使用し、真空ポンプによるベント付き試験用射出成形機を使用し、ダイス温度190℃で厚さ3 mmの試験用段付きプレートを製造した。このプレートには引けも、フラッシュの発生もなかった。また、ペレット製造時およびプレート製造時、いずれにおいても大豆臭はなかった。なお、プレートを3 mm角程度に切断した碎片の臭い成分の合計発生量は0.1 ppm未満であった。

【実施例4】

【0030】

「エコフレックス(商標)」の代わりにMI値が1のポリプロピレンを使用した以外は実施例3と同様の方法で、おから組成物および厚さ80 μmのインフレーションフィルムを製造した。本実施例でも、フィルム製造時に大豆臭がせず、実用性あるフィルムを製造することができた。フィルムの臭い成分の合計発生量は0.1 ppm未満であった。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 おからを利用して、大豆臭のしない、実用性ある成形品を、廉価に提供可能とする。

【解決手段】 熱可塑性樹脂とおからを主原料とした組成物からなる成形品を、20 ml のバイアル瓶にサンプル 5 g を入れ、180℃、1分間加熱後のヘッドスペースに含まれるヘキサナールおよびヘキサノールの合計発生量が 5 ppm 以下であるものとする。熱可塑性樹脂としては、ポリオレフィン樹脂やポリエステル樹脂などが使用できるが生分解性樹脂を使用するのが好ましい。なお、大豆臭は、熱可塑性樹脂とおからを含む組成物に、おからに対して 0.5～0.001 重量%の無機酸を、加圧下、100～300℃で、作用させることにより、除去できる。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 3 4 2 8 1 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[3 0 3 0 5 4 1 5 7]

1. 変更年月日

2 0 0 3 年 9 月 2 2 日

[変更理由]

新規登録

住 所

京都府長岡京市神足下八ノ坪 3 3 - 1

氏 名

内山 幸助